

II.2. CELULA ELECTROCHIMICĂ: reprezintă sistemul format prin cuplarea a 2 electrozi, contactul între ei realizându-se prin intermediul conductorilor de ordinul II (soluțiilor).

În funcție de cauza care determină trecerea curentului electric se clasifică în două categorii:

- **Celula de electroliză**
- **Elementul galvanic**

a) CELULA DE ELECTROLIZĂ: este formată prin asocierea a doi electrozi, iar trecerea curentului electric se datorează aplicării unei tensiuni electrice exterioare.

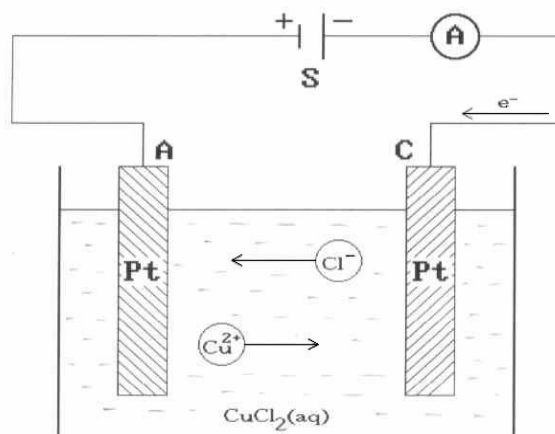
Celula de electroliză transformă energia electrică în energie chimică.

Exemplu:

Două plăcuțe de platină introduse într-o soluție apoasă de clorură de cupru CuCl_2 .

Celula de electroliză se reprezintă printr-un lanț electrochimic, în care se indică toate fazele aflate în contact:

Pt / $\text{CuCl}_2(\text{aq})$ / Pt



Celula de electroliză.

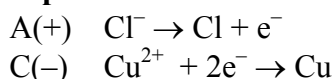
La aplicarea între cei doi electrozi a unei tensiuni continue de la sursa S, prin ampermetrul A se va observa trecerea unui curent cu sensul de la polul pozitiv la cel negativ.

Prin soluția de CuCl_2 curentul va fi transportat de ionii de Cu^{2+} și Cl^- .

Ionii Cu^{2+} se deplasează spre electrodul legat la borna (-) a sursei de tensiune unde acceptă electroni, reducându-se. Electroductul legat la borna (-) a sursei este catodul, pe el are loc o reacție de reducere.

Ionii Cl^- se deplasează spre electrodul legat la borna (+) a sursei de tensiune unde cedează electroni, oxidându-se. Electroductul legat la borna (+) a sursei este anodul, pe el are loc o reacție de oxidare.

Reacțiile primare care au loc la electrozi sunt :



Reacțiile secundare :

- dimerizarea atomilor de clor (formarea moleculei de Cl_2): $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$
- includerea atomilor de cupru în rețeaua cristalină a catodului.

Prin însumarea reacțiilor care au loc la trecerea curentului electric se obține **reacția globală de celulă**:

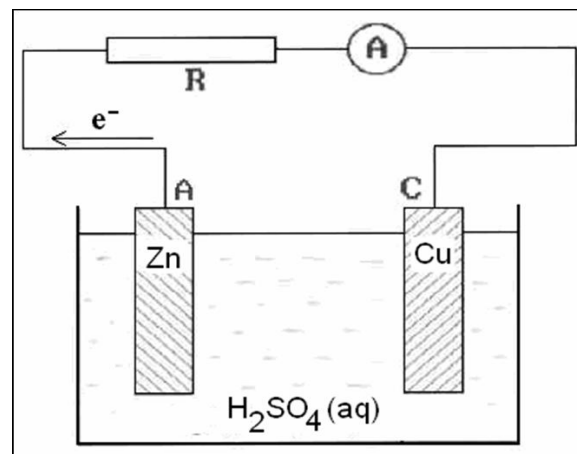


b) ELEMENTUL GALVANIC este format din doi electrozi care, atunci când sunt scurtcircuitați printr-o rezistență electrică, permit trecerea unui curent electric prin circuitul exterior, fără acțiunea unei surse exterioare de tensiune.

Generarea curentului are loc ca urmare a desfășurării spontane a reacțiilor la cei 2 electrozi, deci elementul galvanic transformă energia chimică în energie electrică.

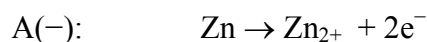
Exemplu: pila VOLTA, alcătuită dintr-o plăcuță de Zn și o plăcuță de Cu introduse într-o soluție de H_2SO_4 .

Lanțul electrochimic: $\text{Zn} / \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) / \text{Cu}$



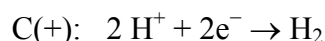
Elementul galvanic (pila Volta).

La scurtcircuitarea celor doi electrozi prin rezistența R, pe electrodul de zinc va avea loc reacția spontană de dizolvare a zincului metalic:



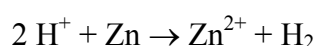
Deci, electrodul de zinc este **anodul** elementului galvanic, iar polaritatea sa va fi negativă întrucât, în urma desfășurării reacției de electrod, metalul rămâne cu un exces de electroni.

Pe electrodul de Cu are loc un proces de reducere, și anume degajarea hidrogenului:



Electrodul de Cu este catodul elementului galvanic, cu polaritate pozitivă.

Reacția globală de celulă se obține prin însumarea reacțiilor de electrod:



II.3. Legile electrolizei:

- au fost formulate de Faraday în 1834 și exprimă dependența dintre cantitatea de substanță formată la electrozi și cantitatea de electricitate ce traversează celula de electroliză.

Legea I: masa de substanță formată sau transformată la electrozi este proporțională cu cantitatea de electricitate trecută prin celula de electroliză:

$$m = k \cdot Q$$

unde: m – masa de substanță, g
 Q – cantitatea de electricitate, C
 k – echivalentul electrochimic, în g/C

La curent constant: $Q = I \cdot t \Rightarrow m = k \cdot I \cdot t$

Legea II: masele de substanță care se formează sau se transformă la electrozi, la trecerea aceleiași cantități de electricitate, sunt proporționale cu echivalenții lor chimici:

$$\frac{m_1}{E_1} = \frac{m_2}{E_2} = \dots = \frac{m_n}{E_n}$$

Relația de calcul ce exprimă legile electrolizei este:

$$m = \frac{A}{zF} Q \quad \text{sau} \quad m = \frac{A}{zF} I \cdot t$$

A = masa atomică sau moleculară, g/mol;
 z = numărul de electroni implicați în reacția de electrod;
 F = numărul lui Faraday, 96500 C/mol.

Pentru a explica abaterile de la legea electrolizei s-a introdus noțiunea de **randament de curent**.

Randamentul de curent reprezintă raportul dintre cantitatea de electricitate teoretic necesară Q_t și cantitatea de electricitate practic folosită Q_p pentru a obține pe electrod aceeași cantitate de substanță:

$$\eta = \frac{Q_t}{Q_p} \quad \text{Deoarece } Q_t < Q_p \quad \Rightarrow \quad \eta = 0 \div 1$$

Randamentul de curent se mai poate exprima și ca raportul dintre cantitatea de substanță practic obținută și cantitatea de substanță ce s-ar obține teoretic la trecerea aceleiași cantități de electricitate

$$\eta = \frac{m_p}{m_t} \quad \text{Deoarece } m_p < m_t \quad \Rightarrow \quad \eta = 0 \div 1$$

II.4. Aplicațiile legilor electrolizei. Legile electrolizei sunt aplicate la determinarea cantității de electricitate care traversează un circuit electric prin măsurarea cantității de substanță care reacționează sau se formează la electrozi.

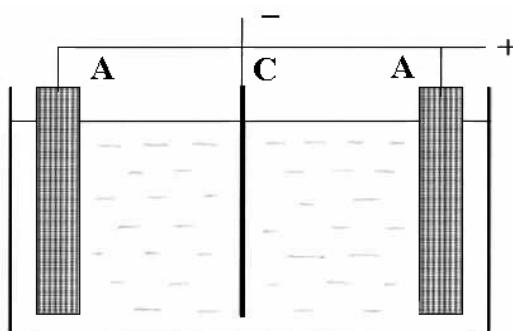
Pentru măsurarea cantității de electricitate se folosesc dispozitive numite coulometre. Acestea sunt de fapt celule de electroliză ce îndeplinesc următoarele condiții:

- pe electrod nu au loc reacții secundare, adică $\eta = 100\%$;
- cantitatea de substanță poate fi măsurată printr-o metodă simplă și precisă;
- determinările sunt reproductibile.

Coulometrul de cupru este un coulometru gravimetric, deoarece cantitatea de cupru depusă pe catod se determină prin cântărire.

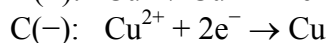
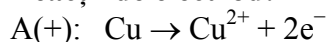
Este alcătuit dintr-un vas în care se introduc 2 plăcuțe groase de cupru cu rol de anod și o plăcuță subțire de cupru cu rol de catod, așezată simetric între cei 2 anodi. Soluția de electrolit folosită are următoarea compoziție:

| | |
|---|-----------------------------|
| - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 125 - 150 g L ⁻¹ |
| - H_2SO_4 | 50 g L ⁻¹ |
| - Alcool etilic | 50 g L ⁻¹ |



Coulometrul de cupru.

Reacții de electrod:



Pentru că nu au loc reacții secundare compoziția soluției de electrolit nu se schimbă.

Prin cântărirea catodului înainte și după electroliză se determină masa de cupru depusă, din care, pe baza legilor electrolizei, se calculează cantitatea de electricitate care a trecut prin circuit.

II.5. Aplicații numerice:

1. Pe catodul unui coulometru de cupru s-au depus 0,079 g Cu în timp de 10 minute. Să se calculeze:

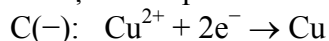
a) curentul la care s-a efectuat electroliza, admitând că acesta s-a menținut constant în timpul electrolizei.

b) cantitatea de electricitate care a traversat circuitul.

Se cunoaște: $A_{\text{Cu}} = 63,5 \text{ g/mol}$ și $F = 96500 \text{ C/mol}$.

Rezolvare

Reacția de depunere a cuprului are loc la catod:



Conform reacției, numărul de electroni implicați este $z = 2$

$$a) m_{Cu} = \frac{A_{Cu}}{zF} I \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad I = \frac{m_{Cu} \cdot z \cdot F}{A_{Cu} \cdot t}$$

$$I = \frac{0,079 \cdot 2 \cdot 96500}{63,5 \cdot 10 \cdot 60} = 0,4 \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{I = 0,4 A}$$

$$b) Q = I \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad Q = 0,4 \cdot 600 = 240 C \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{Q = 240 C}$$

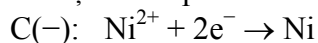
2. La electroliza unei soluții apoase de clorura de nichel la catod are loc depunerea nichelului. Se dă $A_{Ni} = 59 \text{ g/mol}$ și $F = 96500 \text{ C/mol}$. Calculați:

a) Timpul după care pe catod se depune o cantitate de 0,59 g Ni, dacă electroliza se efectuează la un curent constant de 2A.

b) Cantitatea de electricitate care a trecut prin celula de electroliză.

Rezolvare

Reacția de depunere a nichelului are loc la catod:



Conform reacției, numărul de electroni implicați este $z = 2$

$$a) m_{Ni} = \frac{A_{Ni}}{zF} I \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad t = \frac{m_{Ni} \cdot z \cdot F}{A_{Ni} \cdot I}$$

$$t = \frac{0,59 \cdot 2 \cdot 96500}{59 \cdot 2} = 965 \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{t = 965 \text{ secunde}}$$

$$b) Q = I \cdot t \quad \Leftrightarrow \quad Q = 2 \cdot 965 = 1930 C \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{Q = 1930 C}$$

III. CONDUCTANTA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Conductanța electrică este o proprietate importantă a soluțiilor de electroliți, ce caracterizează ușurința cu care aceste medii sunt traversate de sarcinile electrice. Conductanța soluțiilor de electroliți este mai complexă decât conductanța metalelor deoarece, purtătorii de sarcini electrice sunt ionii, care au proprietăți ce diferă de la o specie la alta. În plus, trecerea curentului electric prin soluții este legată de un important transport de substanță, deoarece masa ionilor este mult mai mare decât masa electronilor - purtătorii de sarcini electrice în conductorii de ordinul I.

Rezistența electrică a unui conductor este dată de relația:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

unde: R = rezistența, Ω ;

ρ = rezistența specifică (rezistivitate), $\Omega \cdot m$;

l = lungimea conductorului, m;

S = secțiunea conductorului, m^2 .

Inversa rezistenței se numește **conductanță**. Se notează cu $1/R$. Unitatea de măsură în SI este Ω^{-1} sau S (siemens).

$$[1/R] = \Omega^{-1} = S$$

Inversa rezistenței specifice se numește **conductanța specifică (conductivitate)** notată cu κ .

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

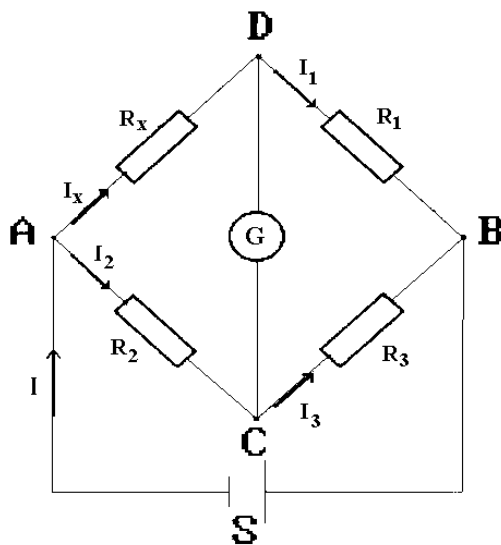
Prin definiție, conductanța specifică reprezintă conductanța unui conductor cu lungimea $l = 1$ m și secțiunea $S = 1 \text{ m}^2$.

Unitatea de măsură este: $[\kappa]_{SI} = \Omega^{-1} \text{ m}^{-1} = S \text{ m}^{-1}$

III.1. Determinarea experimentală a conductanței specifice a soluțiilor de electroliți

Metodele experimentale de determinare a conductanței soluțiilor se rezumă practic la măsurarea rezistenței lor. În acest scop se folosesc conductometre electronice.

Pentru măsurarea unei rezistențe necunoscute se poate folosi puntea WHEATSTONE, formată din rezistența necunoscută R_x și rezistențele variabile R_1 , R_2 și R_3 .



Puntea WHEATSTONE.

Capetele A și B ale punții sunt legate la o sursă de tensiune continuă S, iar C și D sunt legate prin galvanometrul G. Echilibrarea punții se face prin modificarea rezistențelor R_1 , R_2 , R_3 , sau numai a uneia dintre ele. La echilibru, curentul care trece prin galvanometru este nul. În această situație, curentul I care intră în nodul A se divide în curentul I_x și curentul I_2 . Curentul care trece prin rezistența R_3 este egal cu I_2 , deoarece curentul care trece prin galvanometru este nul.

Aplicând **legea a II-a a lui Kirchhoff** pentru circuitele ADC și DBC se obține:

$$I_x R_x - I_2 R_2 = 0$$

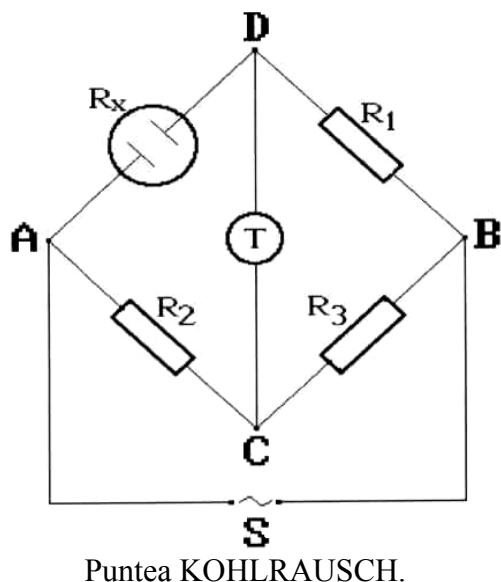
$$I_x R_1 - I_2 R_3 = 0$$

Cunoscând că $I_x = I_1$ și $I_2 = I_3$ rezultă că

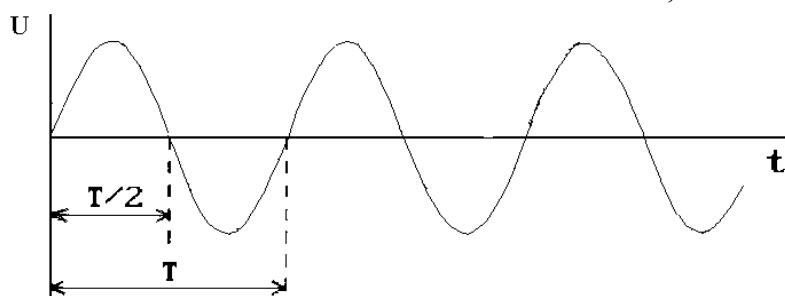
$$R_x = R_1 \cdot \frac{R_2}{R_3}$$

Această metodă nu poate fi folosită pentru măsurarea rezistenței soluțiilor, deoarece înlocuind rezistența R_x cu o celulă de electroliză, la trecerea curentului se produc modificări ale concentrației soluției, deci și modificarea conductanței.

Pentru măsurarea conductanței soluțiilor este obligatorie folosirea unei tensiuni alternative de frecvență mare (zeci până la mii de Hz). Prin înlocuirea sursei de tensiune continuă în puntea Wheatstone cu o sursă de tensiune alternativă se obține puntea KOHLRAUSCH, folosită pentru măsurarea rezistenței (conductanței) soluțiilor.



Semnalul alternativ folosit este de obicei sinusoidal, cu alternanțe simetrice.



Tensiunea alternativă.

Prin folosirea unei tensiuni alternative, reacția care are loc într-o semiperioadă este exact inversa reacția care are loc în semiperioada precedentă. Astfel concentrația electrolitului se menține constantă.

Celulele de electroliză folosite pentru măsurarea conductanței soluțiilor se numesc **celule de conductanță**, iar aparatele de măsură utilizate se numesc **conductometre electronice**. Cu ajutorul acestora se determină experimental valoarea conductanței $1/R$, urmată de calculul κ din relația:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}$$

În această relație raportul l/S se numește **constanta celulei de conductanță** și se notează cu C .

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot C$$

C se determină experimental măsurând conductanța unei soluții etalon pentru care conductanța specifică este cunoscută. Drept etalon se folosesc soluții de KCl de diferite concentrații pentru care valorile κ sunt tabelate.

$$C = \frac{(\kappa)_{\text{KCl}}}{(1/R)_{\text{KCl}}}$$

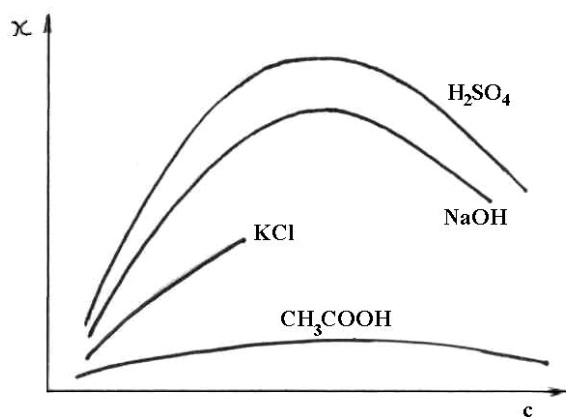
III.2. Factorii care influențează conductanța specifică

Pentru a deduce factorii care influențează conductanța specifică, se consideră relația:

$$\kappa = F \sum_i z_i c_i u_i$$

Conform acestei relații, conductanța specifică este influențată concentrația ionilor din soluție, mobilitatea ionilor și toate mărimile care influențează acești factori.

III.2.1. Influența concentrației



Influența concentrației asupra conductanței specifice.

- Pentru electroliții tari (H_2SO_4 , NaOH) conductanța specifică crește cu creșterea concentrației, deoarece odată cu concentrația crește și numărul purtătorilor de sarcini electrice din soluție. Creșterea conductanței specifice este însă limitată, astfel, după atingerea unui maxim ea începe să scadă. Această comportare se poate explica prin faptul că la concentrații mari distanțele între ionii aflați în soluție sunt reduse, deci interacțiunile ion-ion sunt puternice și acestea duc la scăderea mobilității ionilor, deci și a conductanței specifice.
- Pentru electroliții cu solubilitate limitată (KCl) se ajunge la concentrația de saturație înainte de atingerea maximului conductanței specifice.
- La electroliții slabi (CH_3COOH) influența concentrației e mai puțin pronunțată. La început se constată o creștere ușoară a conductanței specifice, iar la concentrații mari conductanța specifică scade.

III.2.2. Influența temperaturii

Creșterea temperaturii are ca efect scăderea vâscozității soluției, ceea ce duce la creșterea mobilității ionilor, deci la creșterea κ .

Pe de altă parte, creșterea temperaturii duce la intensificarea interacțiunilor ion-ion, ceea ce duce la scăderea mobilității, deci scăderea κ .

Conductanța specifică a unei soluții la o temperatură t , se poate calcula cunoscând κ la o temperatură de referință, conform următoarei relații:

$$\kappa = \kappa_{t_0} \left[1 + \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2 \right]$$

în care: κ_{t_0} este conductanța specifică la temperatura de referință,

α, β - coeficienți empirici care depind de natura electrolitului și solventului